

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

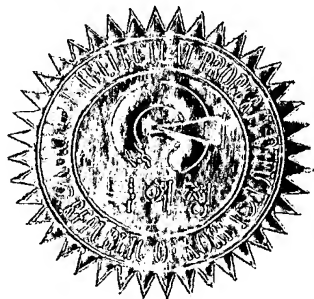
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0065464
Application Number PATENT-2002-0065464

출원년월일 : 2002년 10월 25일
Date of Application OCT 25, 2002

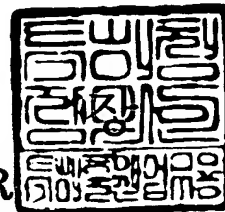
출원인 : 금호석유화학 주식회사
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2002 년 12 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002. 10. 25
【발명의 명칭】	열적안정성이 우수한 사다리형 청색발광고분자
【발명의 영문명칭】	Ultra high Tg ladder-type polyfluorene
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김익환
【대리인코드】	9-1998-000140-1
【포괄위임등록번호】	2001-065928-9
【대리인】	
【성명】	신창준
【대리인코드】	9-2001-000376-7
【포괄위임등록번호】	2001-065929-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	곽광훈
【성명의 영문표기】	KWAG, GWANG HOON
【주민등록번호】	651022-1481316
【우편번호】	305-729
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 108동 1105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박은주
【성명의 영문표기】	PARK, EUN JOO
【주민등록번호】	751009-2168125
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 102동 505호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김은일
【성명의 영문표기】 KIM,EUN IL
【주민등록번호】 611218-1350829
【우편번호】 305-707
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 160-1 삼성한울아파트 102동 206호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 고재영
【성명의 영문표기】 KOH,JAE YOUNG
【주민등록번호】 680830-1580317
【우편번호】 305-720
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 1007호
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김익환 (인) 대리인
 신창준 (인)

【수수료】

【기본출원료】 18 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 4 항 237,000 원
【합계】 266,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

개시된 발명은 고분자 주사슬에 청색발광 단량체를 접목시킨 후에 이를 중합하거나 스티렌 모노머에 플로렌을 붙인 후 중합시켜 열적안정성이 우수해진 사다리형 청색발광 고분자에 관한 것이다.

상기한 청색발광 고분자는 400℃ 이상의 높은 유리전이온도 및 5% 질량감소 온도점을 갖고 있다. 따라서 이를 디스플레이용 청색발광재료로 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 수지고분자와의 블렌드를 통해 가전제품의 발광케이스, 휴대폰의 발광케이스에 응용할 수 있다.

【색인어】

청색발광, 폴리플로렌, 사다리형, 유리전이온도, 축매

【명세서】**【발명의 명칭】**

열적안정성이 우수한 사다리형 청색발광고분자{Ultra high Tg ladder-type polyfluorene}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 발광 고분자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고분자 주사슬에 청색 발광 단량체를 접목시켜 중합한 열적안정성이 우수한 사다리형 발광 청색발광고분자에 관한 것이다.
- <2> 고분자는 일반적으로 부도체로 분류되어 전기적인 재료로 활용되지 못하였다. 하지만 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등 전도성 고분자가 개발되면서 금속의 전도도와 고분자의 경량 및 가공성을 함께 가진 우수한 재료가 나타나기 시작하였다.
- <3> 전기적인 성질 및 광학특성을 가진 공액고분자는 정전기 방지제, 센서, 전극, 트랜지스터, 발광재료, 태양전지, 스마트카드, 전자신문, 디스플레이 등에 이용되어 왔다. 고분자발광재료에 있어선 1990년 영국의 캠브리지 대학에서 폴리(1,4-페닐렌비닐렌)을 이용한 전기발광현상이 처음 발표된 이후로 많은 발전을 해 왔다. 이는 반도체 무기재료에 비하여, 경량, 박막, 자체발광, 저전압 구동, 빠른 스위치 속도, 용이한 가공성과 낮은 생산가격, 낮은 유전상수, 다양한 개발가능성 등과 더불어 차세대 정보통신용 발

광소재로 주목받고 있다. 또한 분자구조의 변환을 통하여 전기적, 광학적인 성질을 조절하면서, 쉽게 가공할 수 있는 장점을 가진다.

<4> 청색발광고분자는 주로 플로렌 혹은 스파이로플로렌을 비롯한 아로마틱화합물을 주 사슬의 공액고분자로 활용한다. 그 예는 미국특허 제5593788호, 제5597890호, 제5763636호, 제5900327호 등에 잘 나타나 있다. 미국특허 5998045호에서는 플로렌과 안트라센을 공중합시킨 고분자를 이용하여 발광소자를 만들었다. 또한 플로렌과 아로마틱아민화합물 (예를 들면 카바졸)의 공중합체는 독일특허 제198 46 766호, 제198 46 767호, 제198 46 768호 등에 잘 나타나 있다. 발광체와 가시광선에서 흡수도가 매우 낮은 고분자(이를 테면 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메타아크릴레이트, 폴리비닐카바졸 등)의 혼합을 통해 전기발광소자를 만드는 경우는 미국특허 제6395410호에 공지되었다. 최근에는 박막을 이용한 유기반도체에까지 응용이 연구되고 있다(Appl. Phys. Lett. 80(6), 1088).

<5> 하지만 현재까지 발광기기응용에 있어서 청색발광고분자는 수명과 휘도면에서 개선할 부분이 많다. 그 주된 원인은 열에 의한 것이다. 열에 의해 고분자의 운동이 생기고 이에 의해 발생하는 미세결정이나 고분자응집에 의한 것으로 추정되고 있다. 열의 발생은 전기발광기기의 사용시간에 따라 비례하여 증가되므로 발광고분자의 유리전이온도, 용융온도 혹은 열적안정성이 300 ℃이하이면 오랜 수명을 기대하기 어렵다. 즉, 기존의 발광고분자는 분자가 운동하기 시작하는 유리전이온도를 100℃부근에서 가졌기 때문에 (Macromolecules; 1998; 31(4); 1099-1103) 상기한 문제점들을 나타내었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

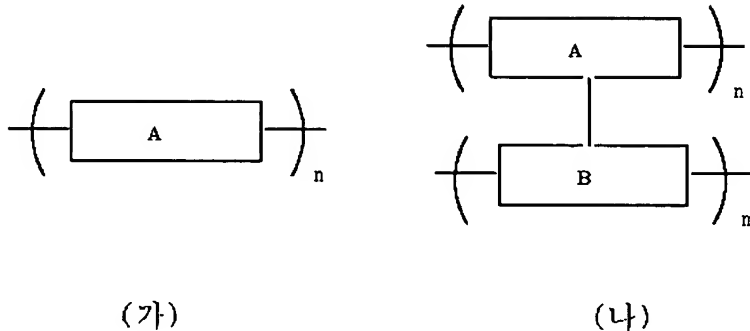
- <6> 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 해결하기 위하여 제안된 것으로서, 용해도가 높고 열적안정성이 우수한 청색발광고분자를 제조하는 것을 그 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <7> 본 발명의 상기와 같은 목적은 고분자 주사슬에 청색발광 단량체를 접목시킨 후에 이를 중합하거나 스티렌 모노머에 플로렌을 붙인 후 중합시켜 열적안정성이 우수해진 사다리형 청색발광 고분자에 의해 달성된다.
- <8> 상기와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <9> 본 발명은 열적안정성이 높은 청색발광고분자를 제조하기 위한 것으로, 종래의 100℃ 이하의 유리전이 온도를 갖는 발광고분자와는 달리 사다리 형태를 갖게 함으로써 열적안정성을 높인 새로운 발광고분자 구조를 제안한다. 특히 분자의 거동 표시인 유리전이 온도가 400℃ 이상으로 높고, 열분석(TGA)상에서 5% 질량감소되는 온도도 450℃ 이상이며 유기용매에 잘 용해되어 박막제작이 용이하다. 주 사슬의 성분인 폴리스티렌은 가시광선영역에서 투명하고, 다른 고분자와의 상용성을 증대시켜 주며, 사다리형 고분자의 한축으로 분자의 운동을 저지하여 열적안정성을 향상시켜 준다.
- <10> 기존의 폴리플로렌이나 폴리알릴 고분자는 그림 1의 (가)형태 구조를 가지고 있어, 분자의 운동이 고온에서는 활발하게 되어 유리전이온도를 100℃ 이상 가지기 어렵다. 사다리형 고분자는 (나)와 같이 구성되어 있다. (나)에서 나타나듯이 A블록은 발광하는 부

분이고, B블록은 광학성능이 우수하며, 열적안정성이 우수하고 분자의 운동을 저해하는 폴리스티렌이다. 또한 폴리스티렌 블록은 용매에 잘 용해되어 박막제작이 용이하다.

<11>

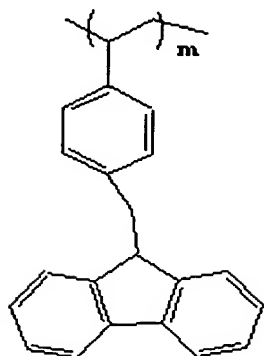


<12> 그림 1. 기존의 알릴 청색발광고분자(가)와 사다리형 청색발광고분자(나)의 개념도

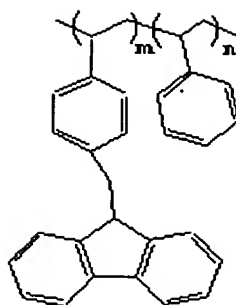
<13> 상기와 같은 사다리형 청색발광고분자의 제조방법은 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다.

<14> 첫번째 방법은, 에테르 용매하에서 노르말 부틸리튬을 이용하여 플로렌이나 디브로 모플로렌 9번 위치의 수소를 제거한 후, 폴리비닐벤젠클로라이드에 접목시키고 철이나 니켈촉매를 이용하여 알릴중합을 실시하는 방법이다. 두 번째 방법은, 비닐벤젠클로라이드의 클로라이드를 플로렌으로 치환시키고, 스티렌부위를 중합한 다음, 플로렌을 철이나 니켈 촉매로 중합하는 방법이다. 다른 방법으로는, 비닐플로렌을 중합(화학식 1) 하거나 스티렌과 비닐플로렌을 공중합(화학식 2) 시킨 후 플로렌기들을 중합하는 방법이다.

<15>

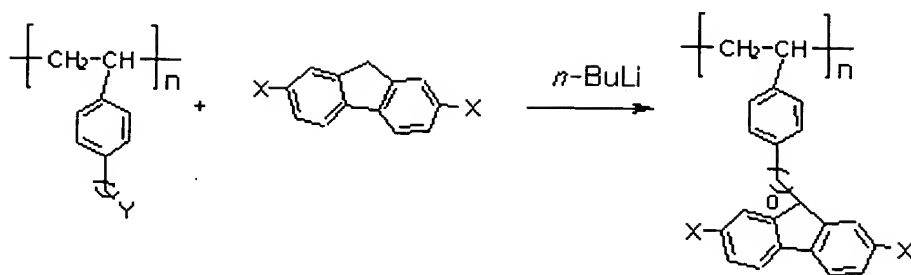


【화학식 1】

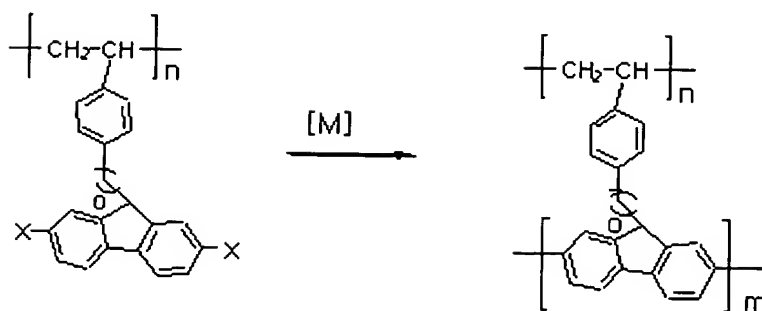


【화학식 2】

<16> 1.



2.

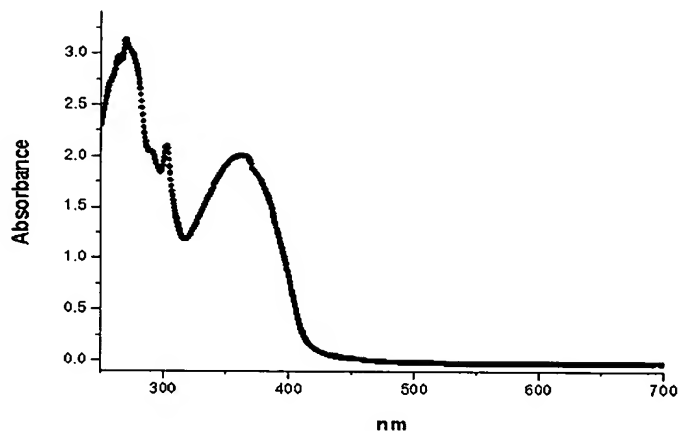


<17> 그림 2. 사다리형 발광고분자 제조 방법

<18> 제조된 고분자의 UV-Visible 흡광도는 360 nm 파장대에서 얻어졌고(그림 3), P1과 P2의 청색발광파장은 450~540 nm부근으로 나타났다(그림 4). 또한, P1과 P2는 TGA상에

서 5% 질량감소 온도점이 475와 448로 나타나 열적안정성 면에서 매우 우수한 결과를 보였다(그림 5, 그림 6). DSC분석에 따르며 유리전이온도는 400℃이상이었으며 용융온도는 관찰되지 않았다.

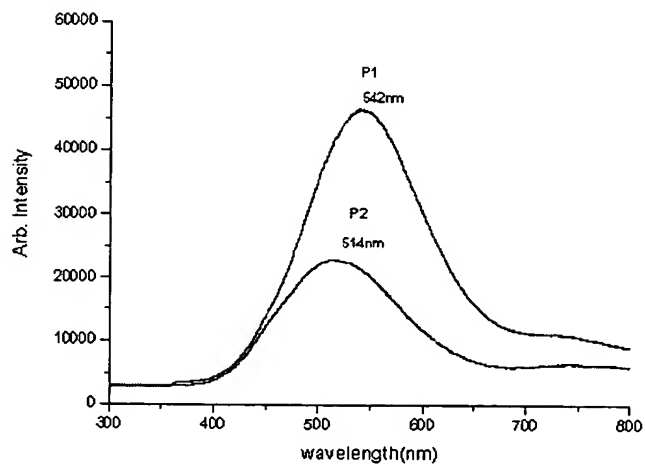
<19>



<20>

그림 3. UV-VIS 흡광도

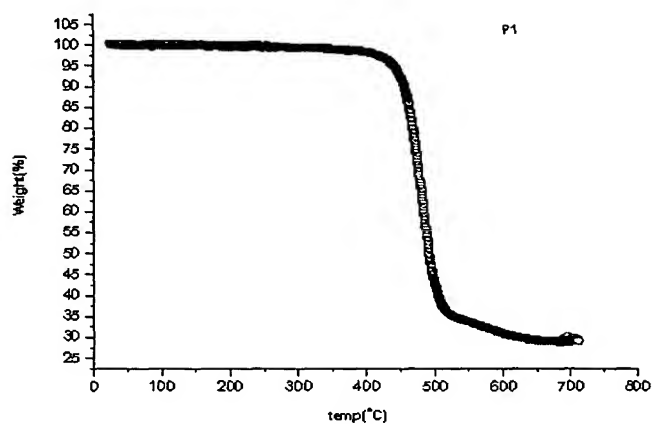
<21>



<22>

그림 4. 발광스펙트럼

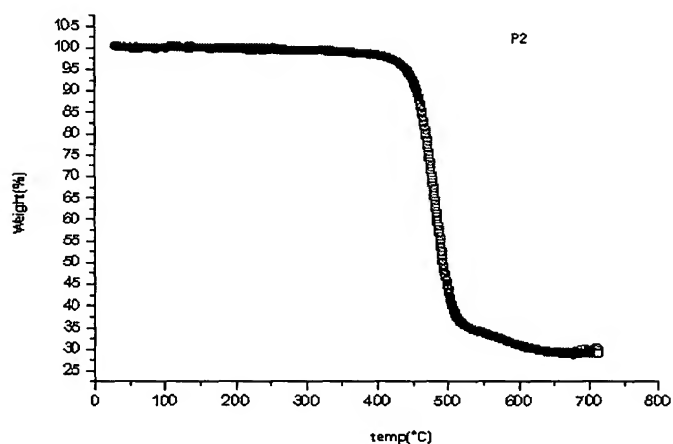
<23>



<24>

그림 5. P1의 TGA

<25>



<26>

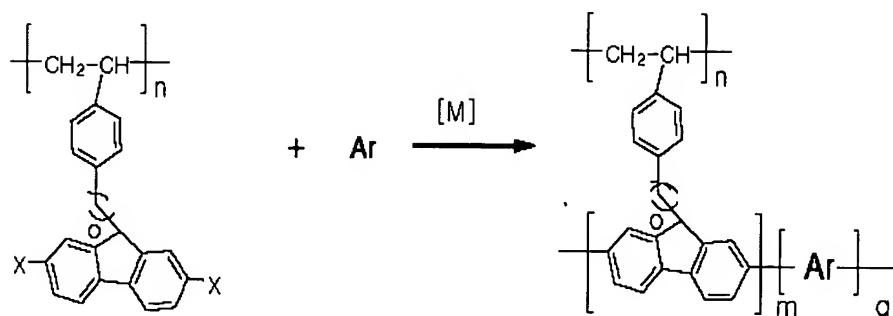
그림 6. P2의 TGA

<27>

상기와 같은 방법으로 고분자 발광소재를 제조하면 발광효율을 유지하면서, 상 안정성(phase stability)과 높은 수명을 기대할 수 있다. 또한 디바이스 제조시 스핀-코팅을 이용하여 전극 위에 고분자를 입힐 수 있으며, 광학성능이 좋은 고분자(예를 들면 폴리카보네이트, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌)와의 상용성을 향상시킬 수 있다.

<28> 또한 아로마틱화합물과 공중합을 할 수 있다. 이때 화합물은 아로마틱화합물로 플로렌, 플로렌유도체, 벤젠, 벤젠유도체, 티오피, 티오피유도체, 카바졸, 카바졸 유도체, 피리딘, 피리딘 유도체, 스티렌, 스티렌유도체등이 될 수 있다.

<29>



<30> 제조된 고분자 분석에 사용된 기기는 다음과 같다. 젤투과크로마토그래피는 비스코텍 제품을 사용하였고, 폴리스티렌으로 교정한 후 사용하였다. 사용한 용매는 테트라하이드로퓨란이고 40 °C에서 굴절률로 측정하였다. UV-visible spectrum은 JASCO V-570을 이용하여 얻었고, 1H-NMR spectrum은 Varian Unit Inova 200 (200MHz)를 이용하여 얻었다. TGA는 Perkin-Elmer사의 TGC 7/7을 사용하였고, 질소분위기하에서 분당 20 °C를 승온시키면서 측정하였다. Photoluminescence spectra는 Acton사의 Spctrapro 275i와 300i를 spectrometer로, W-lamp를 광원으로 하고, CCD카메라가 장착된 장비를 이용하여 측정하였다.

<31> 이하에서는 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체화하나, 본 발명이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

<32> 1. 9-비닐벤질 플로렌

<33> 플로렌(10.0 mmol)을 t-부틸리튬(1.7M in pentane, 10.0 mol)과 테트라하이드로퓨란 (10 mL)에서 -78 °C에서 2시간 반응시켜 플로렌리튬을 제조한다. 생성된 플로렌리튬을 -78 °C의 비닐벤질클로라이드(10 mmol) 테트라하이드로퓨란 용액에 서서히 투입한 후, 교반하면서 16시간 반응을 시킨다. 물(100 mL)과 에테르(100 mL)를 차례로 투입한 후 교반을 시킨다. 유기용액 층을 추출하고, 건조한 후, 재결정하여 상아색의 침상형 고체를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 7.77 (2H, d, Fu-H), 7.39-7.20 (10H, m, Fu-H, Bn-H), 6.80-6.66(1H, q, Vy-H), 5.80-5.70(1H, d, Vy-H), 5.27-5.21(1H, d, Vy-H), 4.23(1H, t, Fu-H), 3.10(1H, d, Bz).

<34> 2. 폴리비닐벤질디브로모플로렌 합성

<35> 질소 분위기 하에서 폴리비닐벤질클로라이드(1.57 g, Mw 55,000)를 테트라하이드로퓨란(20 mL)에 용해시켰다. 디브로모플로렌(3.24 g)을 테트라하이드로퓨란 (50 mL)에 녹인 후, 드라이아이스/아세톤 온도로 낮추었다. 여기에다 노르말부틸리튬 (2.5 M, 노르말헥산 용액) 4 mL을 가한 후, 만들어진 용액을 천천히 폴리비닐벤질클로라이드 용액에 가하였다. 혼합물을 상온에서 6시간 동안 교반한 후, 물을 가하였다. 여기에다 에틸에테르(200 mL)를 이용하여 결과물을 추출한 후 진공상태에서 건조시켰다. 건조 후 노란색 고체의 형태로 얻어졌다. 분자량은 272,900, 분자량분포는 5.71. UV-Vis (λ_{max} , THF): 298 nm

<36> 3. 폴리비닐벤질플로렌 합성

<37> 질소 분위기 하에서 폴리비닐벤질클로라이드(1.57 g, Mw 55,000)를 테트라하이드로퓨란(20 mL)에 용해시켰다. 플로렌(1.67 g)을 테트라하이드로퓨란(50 mL)에 녹인 후, 드라이아이스/아세톤 온도로 낮추었다. 여기에다 노르말부틸리튬 (2.5 M, 노르말헥산 용액) 4 mL을 가한 후, 만들어진 용액을 천천히 폴리비닐벤질클로라이드 용액에 가하였다. 혼합물을 상온에서 6시간 동안 교반한 후, 물을 가하였다. 여기에다 에틸에테르(200 mL)를 이용하여 결과물을 추출한 후 진공상태에서 건조시켰다. 건조 후 노란색 고체가 얻어졌다. 분자량은 68,160, 분자량분포는 2.96. UV-Vis (λ_{\max} , THF): 302 nm

<38> 4. 폴리비닐벤질-폴리플로렌 합성(P1)

<39> 질소 분위기 하에서 폴리비닐벤질플로렌(1.57 g, Mw 55,000)과 디헥실플로렌 (3 g)을 클로로포름(20 mL)에 녹였다. 여기에 FeCl₃(5 g)을 투입한 후, 4시간 상온에서 교반하였다. 이 혼합물에 메탄올을 가한 후, 생성된 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 녹지 않는 고체는 제거하였다. 얻어진 용액을 진공을 이용하여 건조시켜 노란색 분말의 생성물을 얻었다. 분자량은 79,040, 분자량분포는 2.94. UV-Vis (λ_{\max} , THF): 362 nm. PL (λ_{\max} , THF): 542 nm, TGA(5%, °C): 475, 유리전이 온도(°C): 421.8.

<40> 5. 폴리비닐벤질-폴리플로렌 합성(P2)

<41> 질소 분위기 하에서 폴리비닐벤질디브로모플로렌(1.57 g, Mw 55,000)과 디헥실플로렌(3 g)을 클로로포름(20 mL)에 녹였다. 여기에 FeCl_3 (5 g)을 투입한 후, 4시간 상온에서 교반하였다. 이 혼합물에 메탄올을 가한 후, 생성된 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 녹지 않는 고체는 제거하였다. 얻어진 용액을 진공을 이용하여 건조시켜 노란색 분말의 생성물을 얻었다. 분자량은 132,200, 분자량분포는 2.07 UV-Vis (λ_{max} , THF): 362 nm. PL (λ_{max} , THF): 514 nm, TGA(5%, $^{\circ}\text{C}$): 448, 유리전이온도($^{\circ}\text{C}$): 404.4.

<42> 6. 폴리비닐벤질-폴리플로렌 합성(P3)

<43> 질소 분위기 하에서 폴리비닐벤질디브로모플로렌(1.57 g, Mw 55,000)과 디헥실플로렌(3 g)을 벤젠(20 mL)에 녹였다. 여기에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 g)을 투입한 후, 6시간 비점에서 교반하였다. 이 혼합물에 메탄올을 가한 후, 생성된 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 녹지 않는 고체는 제거하였다. 얻어진 용액을 진공을 이용하여 건조시켜 노란색 분말의 생성물을 얻었다. 분자량은 159,300, 분자량분포는 4.34. UV-Vis (λ_{max} , THF): 330 nm. PL (λ_{max} , THF): 445 nm.

<44> 7. 폴리비닐벤질-폴리(플로렌-co-티오펜) 합성(P4)

<45> 질소 분위기 하에서 폴리비닐벤질디브로모플로렌(500 mg, Mw 55,000)과 3-옥틸티오펜(2 g)을 클로로포름(20 mL)에 녹였다. 여기에 FeCl_3 (2.5 g)을 투입한 후, 4시간 상온에서 교반하였다. 이 혼합물에 메탄올을 가한 후, 생성된 침전물을 여과하였다. 얻어진

고체를 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 녹지 않는 고체는 제거하였다. 얻어진 용액을 진공을 이용하여 건조시켜 노란색 분말의 생성물을 얻었다. 분자량은 8,911, 분자량분포는 3.14. UV-Vis (λ_{\max} , THF): 405 nm. PL (λ_{\max} , THF): 544, 682 nm, TGA(5%, $^{\circ}\text{C}$): 280, 유리전이온도($^{\circ}\text{C}$): 384.8.

<46> 8. 신디오택틱폴리비닐벤질플로렌

<47> 100 ml 가지달린 라운드플라스크에 마그네틱 바를 넣고 질소로 치환시키고 난 후, 1-비닐-4-(1-플로렌릴)메틸벤젠 2 mmol(0.52g)을 넣고, 톨루엔(20 ml)을 넣어 녹였다. 여기에 조촉매인 MAO를 12.1 mmol(2.43M, 5 ml)을 천천히 넣어준 뒤 30분동안 교반하였다. 다음 이 용액에 주 촉매인 CpTiCl_3 10 mmol(2.19mg)을 1 ml의 톨루엔에 녹인 후 실온에서 천천히 적가한다. 적가 후 실온에서 1시간 교반한 후 용액을 HCl이 첨가된 메탄올 200 ml에 부어 고체를 얻고 메탄올로 세척한 다음 수 시간 동안 진공 건조하여 0.3g의 중합체를 얻었다. 분자량: 2500.

<48> 9. 신디오택틱폴리비닐벤질플로렌-co-스티렌 (P5)

<49> 100-mL 가지달린 라운드플라스크에 마그네틱 바를 넣고 질소로 치환시키고 난 후, 스티렌 20 mmol(2.1g), 1-비닐-4-(1-플로렌)메틸벤젠 2 mmol(0.52g)을 넣고, 톨루엔(20 ml)을 넣어 녹였다. 여기에 조촉매인 MAO를 12.1 mmol(2.43M, 5 ml)을 천천히 넣어준 뒤 30분동안 교반하였다. 다음 이 용액에 주 촉매인 CpTiCl_3 10 mmol(2.19mg)을 1 ml의 톨루엔에 녹인 후 실온에서 천천히 적가한다. 적가 후 실온에서 2시간 교반한 후 용액을

HCl이 첨가된 메탄올 200 ml에 부어 중합체를 얻고 메탄올로 세척한 다음 수 시간 동안 진공 건조하여 2.5g 의 공중합체를 얻었다. 분자량 8,000.

<50> 10. 신디오택틱폴리스티렌-폴리플로렌 (P6)

<51> 질소 분위기 하에서 P5(500 mg, Mw 8,000)을 클로로포름(20 mL)에 녹였다. 여기에 FeCl_3 (2.5 g)을 투입한 후, 4시간 상온에서 교반하였다. 이 혼합물에 메탄올을 가한 후, 생성된 침전물을 여과하였다. 얻어진 고체를 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 녹지 않는 고체는 제거하였다. 얻어진 용액을 진공을 이용하여 건조시켜 노란색 분말의 생성물을 얻었다. 분자량은 4,802, 분자량분포는 2.42. UV-Vis (λ_{max} , THF): 353 nm. PL (λ_{max} , THF): 460 nm, TGA(5%, $^{\circ}\text{C}$): 232.8, 유리전이온도($^{\circ}\text{C}$): 413.5.

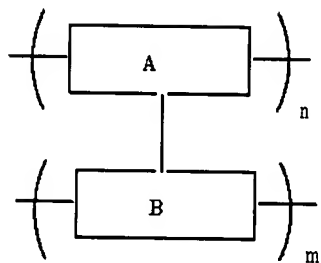
【발명의 효과】

<52> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 고분자량의 청색발광고분자는 높은 유리전이온도 및 5% 질량감소 온도점을 갖고 있다. 따라서 이를 디스플레이용 청색발광재료로 이용할 수 있을 뿐만 아니라, 수지고분자와의 블렌드를 통해 가전제품의 발광케이스, 휴대폰의 발광케이스에 응용할 수 있다.

【특허청구범위】

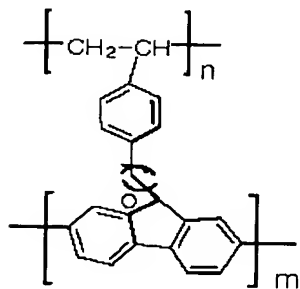
【청구항 1】

하기 형태와 같은 사다리 구조를 갖는 청색발광고분자.



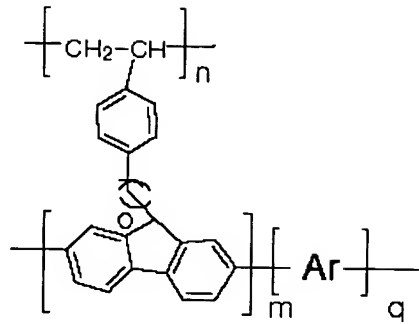
【청구항 2】

제 1항에 있어서, A는 폴리스티렌이면서 하기 구조식을 가짐을 특징으로 하는 청색 발광고분자.



【청구항 3】

제 1항에 있어서, A는 폴리스티렌이면서 하기 구조식을 가짐을 특징으로 하는 청색 발광고분자.



단, 식에서 Ar은 아로마틱 화합물로 플로렌, 플로렌유도체, 벤젠, 벤젠유도체, 티오피, 티오피유도체, 카바졸, 카바졸 유도체, 피리딘, 피리딘 유도체이다.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, A는 폴리스티렌이며, 특히 에이택틱 혹은 신오택틱 구조를 가지는 폴리스티렌이다.